

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DERWENT-ACC-NO: 1992-157213
DERWENT-WEEK: 199219
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Depositing catalyst metal for e.g. electroless plating - by
contacting
alkaline catalyst soln. with matrix surface to absorb chelated catalyst
metal
ions and reducing by irradiating with short wave light

PATENT-ASSIGNEE: NIPPONDENSO CO LTD [NPDE]

PRIORITY-DATA: 1990JP-0210776 (August 8, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP 04099283 A	March 31, 1992	N/A	005
N/A			

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP04099283A	N/A	1990JP-0210776
August 8, 1990		

INT-CL (IPC): C23C018/14

ABSTRACTED-PUB-NO: JP04099283A

BASIC-ABSTRACT:

Metal is deposited by contacting a catalysing soln. of 7-14 pH (prepd.
by
mixing an organic acid in which a catalyst metal salt has been
dissolved, an
organic chelating agent for chelating catalyst metal ions and an
alkaline pH
regulator), with the surface of a matrix to adsorb the chelated
catalyst metal
complex ions onto the matrix surface, followed by irradiating with
light rays
having shorter wavelength than specified wavelength on the matrix
surface to
reduce the metal complex ions adsorbed on the irradiated part of the
matrix
surface.

USE/ADVANTAGE - Used for forming electroless-plated coatings without
using Sn
ions and masking.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

DERWENT-CLASS: J04 M13

CPI-CODES: J04-E04; M13-B; N06-E;

⑫ 公開特許公報(A) 平4-99283

⑤ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)3月31日

C 23 C 18/14

6919-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 触媒金属析出方法

⑯ 特 願 平2-210776

⑰ 出 願 平2(1990)8月8日

⑱ 発 明 者 近 藤 宏 司 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内
⑲ 発 明 者 石 川 太 志 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内
⑳ 出 願 人 日本電装株式会社 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
㉑ 代 理 人 弁理士 大 川 宏

明 細 書

1. 発明の名称

触媒金属析出方法

2. 特許請求の範囲

(1) 所定の有機錯化剤により錯化された触媒金属錯イオンを基体表面に吸着させる錯イオン吸着工程と、

前記基体表面に所定波長より短波長の光を照射して前記基体表面の光照射部位に吸着された前記触媒金属錯イオンを還元する光還元工程とからなり、

前記錯イオン吸着工程は、

触媒金属塩が溶解した無機酸に触媒金属イオン錯化用の有機錯化剤及びアルカリ性のPH調整剤を混合してPHが7~14の触媒処理液を調製し、該基体の表面に前記触媒処理液を接触させることを特徴とする触媒金属析出方法。

(2) 請求項1記載の触媒金属析出方法により析出された触媒金属が表面に吸着する前記基体を酸洗する酸洗工程と、

酸洗された前記基体を無電解めっきする無電解めっき工程とを順番に実施する無電解めっき方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、触媒金属析出方法に関する。

[従来の技術]

従来の合成樹脂品への無電解めっきでは、合成樹脂品表面に触媒金属を析出させた後、無電解めっきを行う。

この触媒金属の析出は例えば以下のように実施される。まず、塩化第一すず溶液に合成樹脂品を浸漬して、合成樹脂品表面に2価のすずイオンを吸着させる。次に、例えばパラジウムイオンなどの触媒金属イオンを含む酸性溶液(例えば塩化パラジウムの塩酸酸性溶液)中に合成樹脂品を浸漬すると、液中のパラジウムイオンが2価のすずイオンにより還元されて合成樹脂品表面にパラジウムが析出する。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながらこのような従来の触媒金属析出方

法には、以下の三つの問題点がある。

まず第1に、無電解めっきが行われる合成樹脂品表面にすずイオンが残留しやすく、これが無電解めっきの障害となる。合成樹脂品表面または析出したパラジウムに吸着するすずイオンを除去するために適当なアクセレータ液に浸漬してすずめき処理を行うことは可能であるが、工程の増加となる。

第2に、合成樹脂品表面にすずイオンが残留すると、めっき膜の耐剥離性が劣化する可能性がある。

第3に、合成樹脂品の必要部分だけにパラジウムを析出させるためには他の表面をマスクする必要がある、この場合マスク工程が増加する。

本発明は、このような問題に鑑みなされたものであり、すずイオン及びマスクを用いることなく所望の部位に触媒金属を良好に析出し得る触媒金属析出方法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、所定の有機錯化剤により錯化された

して1モル/ℓ～10モル/ℓとするのが好ましい。1モル/ℓ以下では不安定となり、10モル/ℓ以上では錯イオンの吸着をじゃますることになってしまい好ましくない。この有機錯化剤の混合によりPH7～14の範囲で触媒金属イオンが錯化されて基体表面に安定に吸着する。

触媒金属錯イオンとしては、例えば、触媒金属としてのパラジウム、白金、金、銀、ロジウム、イリジウム、ルテニウムなどの錯イオンを用いることができる。触媒金属塩としては、例えば、上記触媒金属塩の塩化物、硫化物などを用いることができる。

無機酸としては、塩酸、硫酸、硝酸やそれらの混合液を用いることができる。

PH調整剤としては、NaOH、KOHなどの塩基やそれらの混合液を用いることができる。

PHは7～14に設定される。これよりPHが小さいと光が照射されてもエポキシ樹脂表面にパラジウムが析出しない。これは、錯イオンが生成できないためである。

触媒金属錯イオンを基体表面に吸着させる錯イオン吸着工程と、前記基体表面に所定波長より短波長の光を照射して前記基体表面の光照射部位に吸着された前記触媒金属錯イオンを還元する光還元工程とからなり、前記錯イオン吸着工程は、触媒金属塩が溶解した無機酸に触媒金属イオン錯化用の有機錯化剤及びアルカリ性のPH調整剤を混合してPHが7～14の触媒処理液を調製し、該基体の表面に前記触媒処理液を被着することを特徴としている。

有機錯化剤としては、例えば、クエン酸、リンゴ酸、マロン酸、ステアリン酸、酢酸ナトリウム、ロッシェル塩、ニトリロ3酢酸(NTA)、エチレンジアミン4酢酸(EDTA)、テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、トリエタノールアミン(TEA)、トリイソプロパノールアミン(TIPA)、エチルジエタノールアミンを採用することができ、特に、水酸基やカルボキシル基をもつものが好適である。

有機錯化剤の濃度は、Pd⁺ + 1モル/ℓに対

基体として、アルミナ、シリカ、ダイヤモンド、窒化シリコン、窒化硼、窒化アルミニウム、炭化シリコンなどの無機物を採用することができる。また基体として、エポキシ樹脂、ポリエチレン、ナイロンなどの合成樹脂を採用することができる。

ただし、実験結果によれば、有機錯化剤と基体とには、後述するようにそれぞれ好ましい組合せが存在することがわかった。

照射光としては紫外光が好ましいが、基体表面に吸着した触媒金属錯イオンを光還元し得る波長域の光であれば、紫外光に限定されない。

好適な応用例において、本発明は無電解めっきの触媒金属析出に用いられる。特に、本発明の方法により触媒金属が表面に析出した基体は無電解めっきを実施する前に酸洗されることが好ましい。

酸洗すると、光還元されなかった触媒金属錯イオンが基体表面から除去され、その結果として、不所望な部位に無電解めっきが生じたり又は無電解めっき被膜の特性劣化が回避し得ることがわか

った。

[実施例]

(第1実施例)

本発明の触媒金属析出方法の一実施例を第1図に示す。

化学的粗化工程

まず、平均粒径30 μ mのエポキシ樹脂粉体1を基体として用いた。この粉体1をふっ酸中に浸漬して表面の化学的粗化を実施する。ふっ酸の代りに他の酸又はアルカリを用いてもよい。

鉛イオン吸着工程

次に、触媒処理液2として、バイレックスガラス製のフラスコ3にまず塩化パラジウム PdCl_2 0.0001モル/ℓ (17.7mg/ℓ)、 HCl 100mℓ/ℓ からなる塩化パラジウム酸性溶液を注入し、これにクエン酸 0.001モル/ℓ と NaOH 1モル/ℓ の水溶液を加えてパラジウムイオンを錯化した。なお、この触媒処理液2の pH は7として、この中にエポキシ樹脂粉体1を浸漬した(第1図(a)参照)。このようにすると、

が生じやすい。

無電解めっき工程

その後、エポキシ樹脂粉体1を水洗し、乾燥する(第1図(c)参照)。

その後、ニッケルめっき浴($\text{pH}=5.0$)に浸漬して無電解ニッケルめっきを行った。

ニッケルめっき浴には奥野製薬株式会社製のトップニコロン(商品名) 100mℓ/ℓ 液を用い、めっき浴の温度は80℃、めっき時間は5分間とした。

上述した製法で得られたものを実施例品1とする。

基体を同粒径のアルミナ粉体及びシリカ(二酸化シリコン)に置換して他の条件を同一として同様の実験を行い、実施例品2、3を得た。

次に、上記実施例品1と同一条件でただクエン酸を混合しないで実験を実施し、比較例品1を得た。

同様に、上記実施例品1と同一条件でただ NaOH を混合しないで実験を実施し、比較例品2を

基体表面にパラジウムの鉛イオンが吸着する。

光還元工程

次に、前記エポキシ樹脂粉体1表面に短波長光(200~500nm)を下記の照射条件で照射した。なお、エポキシ樹脂粉体1の全表面に析出させるために光照射中は触媒処理液2は常にかくはんした(第1図(b)参照)。

光源…高圧水銀ランプ500W

照射時間…約2分間

この結果、エポキシ樹脂粉体1表面に吸着したパラジウムの鉛イオンが光還元され、基体表面にパラジウムが析出する。

酸洗工程

次に、パラジウムが析出したエポキシ樹脂粉体1を濃度30wt%の硫酸(50℃)中で5分間、酸洗し、エポキシ樹脂粉体1表面に残留するパラジウム鉛イオンを除去する。もしもエポキシ樹脂粉体1表面を酸洗してパラジウム鉛イオンを除去せずに次の無電解めっきを実施すると、無電解めっきによって形成されるめっき被膜に膨れや剥れ

得た。

同様に、上記実施例品1~3と同一条件でただ NaOH を混合しないで実験を実施し、比較例品2を得た。

同様に、上記実施例品1~3と同一条件でただ光照射だけを省略した実験を実施し、比較例品3を得た。

同様に、上記実施例品1~3と同一条件でただ酸洗だけを省略した実験を実施し、比較例品4を得た。

更にすズイオンを用いる上述の無電界めっき品の特性を従来品として示した。

これらの実施例品、比較例品及び従来品を3段階評価(全面反応を○、一部反応を△、そして反応なしを×)したところ、次の第1表に記載の評価結果が得られた。

なお、第1表において、めっきの反応性とは反応速度を意味し、未析出とは触媒金属が析出しないことを意味し、めっき液の安定性とは液の自己分解が反応中に起こったかどうかを意味する。

上記の第1表に記載の結果から、錯化剤を用い、かつPH調整したことによって基体表面にPd⁺の還元反応が起ってPd⁰が析出し、無電解めっき反応の触媒が形成できたことがわかる。

また、第1表から酸洗しないと耐彫れ性が劣化することがわかる。

(実施例2)

次に、有機錯化剤及び基体の組合せを種々取替え、かつ、PHを10にして上記と同じ条件での実験を行い、第1表と同じ評価を行った。第2表に総合評価結果を示す。

その結果、有機錯化剤及び基体の組合せによって特別の優れた組合せが存在することが判明した。(実施例3)

次に、実施例1の触媒処理液2に浸漬された基体を取り出し、水洗後、乾燥し、その所定表面部位にのみ光照射した。光照射時間は1分で他の条件は実施例1と同じである。

この結果、実施例品1～3と同一の無電解ニッケル被膜を光照射部位に形成することができた。

第1表

	実施例品1	実施例品2	実施例品3	従来品	比較例品1	比較例品2	比較例品3	比較例品4
めっきの反応性	○	○	○	○	×	×	×	○
未析出	○	○	○	○	×	×	×	○
めっきの彫れ	○	○	○	○	—	—	—	△
粉体凝集	○	○	○	×	—	—	—	○
めっき液の安定性	○	○	○	×	—	—	—	○

(エポキシ樹脂)
(アルミナ)
(シリカ)
(クエン酸未添加)
(NaOH未添加)
(光照射せず)
(酸洗せず)

(以下余白)

第2表

基体	エポキシ樹脂	アルミナ	シリカ
有機錯化剤			
クエン酸	○	○	○
リンゴ酸	○	○	△
マロン酸	○	×	×
ステアリン酸	×	×	○
酢酸ナトリウム	○	×	×
ロッシェル塩	×	○	△
ニトリロ3酢酸	○	○	×
EDTA	△	○	×
テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン	○	○	△
TEA	○	○	×
TIPA	○	○	○
エチルジエタノールアミン	○	○	○

(○は良、△は普通、×は不良)

特にこの実施例によれば、触媒処理液2による光吸収が無いので、トータルの光照射量を減らすことができ、また、触媒処理液2による光散乱がないので精密な無電解めっきパターンを作成できる利点がある。

[発明の効果]

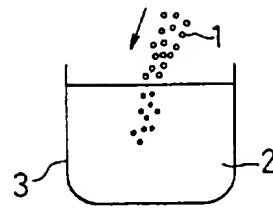
以上説明したように、本発明の触媒金属析出方法は、触媒金属塩が溶解した無機酸に触媒金属イオン錯化用の有機錯化剤及びアルカリ性のPH調整剤を混合してPHが7～14の触媒処理液を調製し、基体の表面にこの触媒処理液を被着して光照射するので、すざイオン及びマスクを用いることなく所望の部位に耐彫れ性に優れた触媒金属層をちみつに被着することができる。

4. 図面の簡単な説明

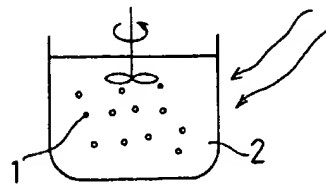
第1図(a)、(b)、(c)は、本発明の触媒金属析出方法を用いた無電解めっき工程を示す工程図である。

特許出願人 日本電装株式会社
代理人 弁理士大 川 宏

第1図(a)



第1図(b)



第1図(c)

